

METHOD FOR RECOVERING VALUABLE METAL FROM USED NICKEL-HYDROGEN SECONDARY BATTERY

Bibliographic data	
Patent number:	JP2002241856
Publication date:	2002-08-28
Inventor:	FUKUI ATSUSHI; IMAMURA MASAKI; KUDO TAKASHI
Applicant:	SUMITOMO METAL MINING CO LTD
Classification:	
international:	C22B7/00; C01G53/00; C22B3/44; H01M10/54
european:	
Application number:	JP20010044415 20010221
Priority number(s):	
View INPADOC patent family	
Abstract of JP2002241856	
<p>PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method by which a solution containing high-purity valuable metal can be obtained by easily removing manganese from a solution prepared by dissolving electrode active material with sulfuric acid in the case of recovering valuable metal, such as nickel and cobalt, from a used nickel-hydrogen secondary battery.</p> <p>SOLUTION: The electrode active material is dissolved with the sulfuric acid, and the resultant solution is held at \leqpH 3 and also ORP is regulated in a range of 1,000 to 1,200 mV to precipitate and remove manganese. For the purpose of pH regulation for the solution, trivalent nickel and/or cobalt hydroxide is added as an oxidizing agent. As to another method, manganese can also be precipitated and removed by holding the above solution at 50-90 deg.C reaction temperature and pH 1 to 5.5 and adding ammonium persulfate or sodium persulfate.</p>	

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-241856

(P2002-241856A)

(43)公開日 平成14年8月28日 (2002.8.28)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 22 B 7/00

C 22 B 7/00

C 4 G 0 4 8

C 01 G 53/00

C 01 G 53/00

B 4 K 0 0 1

C 22 B 3/44

H 01 M 10/54

5 H 0 3 1

H 01 M 10/54

C 22 B 3/00

Q

審査請求 未請求 請求項の致4 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願2001-44415(P2001-44415)

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(22)出願日

平成13年2月21日 (2001.2.21)

(72)発明者 福井 篤

愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱
山株式会社新居浜研究所内

(72)発明者 今村 正樹

愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱
山株式会社新居浜研究所内

(74)代理人 100083910

弁理士 山本 正緒

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 使用済みニッケル水素二次電池からの有価金属回収方法

(57)【要約】

【課題】 使用済みのニッケル水素二次電池からニッケルやコバルト等の有価金属を回収する際に、電極活物質を硫酸で溶解した溶解液からマンガンを簡単に除去して高純度の有価金属を含む溶液を得る方法を提供する。

【解決手段】 電極活物質を硫酸で溶解し溶解液を、pH 3以下に保持し且つORPを1000～1200mVの範囲に調整して、マンガンを沈殿除去する。このとき溶解液のpH調整のため、酸化剤として3価のニッケル及び／又はコバルトの水酸化物を添加する。また、別法として、上記溶解液を反応温度50～90℃、pH 1～5.5に保持し、過硫酸アンモニウム又は過硫酸ナトリウムを添加して、マンガンを沈殿除去することもできる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 使用済みニッケル水素二次電池から分離した電極活物質を硫酸で溶解し、得られた溶解液をpH3以下に保持し且つ銀-塩化銀電極に対して酸化還元電位を1000～1200mVの範囲に調整することにより、マンガンを沈殿除去して有価金属を含む溶液を得ることを特徴とする使用済みニッケル水素二次電池からの有価金属回収方法。

【請求項2】 前記溶解液の酸化還元電位を調整するため、酸化剤として3価のニッケル及び/又はコバルトの水酸化物を添加することを特徴とする、請求項1に記載の使用済みニッケル水素二次電池からの有価金属回収方法。

【請求項3】 前記3価のニッケル及び/又はコバルトの水酸化物の合計添加量を、溶解液中のマンガンに対してニッケルとコバルトの合計量で1.2～1.4当量とすることを特徴とする、請求項1又は2に記載の使用済みニッケル水素二次電池からの有価金属回収方法。

【請求項4】 使用済みニッケル水素二次電池から分離した電極活物質を硫酸で溶解し、得られた溶解液を反応温度50～90°C、pH1～5.5に保持し、過硫酸アンモニウム又は過硫酸ナトリウムを溶解液中のマンガンに対して1～10当量添加することにより、マンガンを沈殿除去して有価金属を含む溶液を得ることを特徴とする使用済みニッケル水素二次電池からの有価金属回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ニッケル水素二次電池のリサイクルに関するものであり、使用済みの廃棄されたニッケル水素二次電池に含まれるニッケル等の有価金属を回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ニッケル水素二次電池では、電極活物質を支持体に保持した正極と負極をポリプロピレン等のセパレーターで分離し、電解液とともに鋼製又はポリプロピレン製の容器に収納してある。支持体としては多孔質ニッケル又は鉄にニッケルめっきしたパンチング板が使用され、正極の活物質には水酸化ニッケル及び負極の活物質には水素吸蔵合金が使用されている。

【0003】 このニッケル水素二次電池は、近年ニッケル-カドミウム電池に代わる二次電池として電気自動車のバッテリーや携帯電話等に使用され、需要が急増している。ニッケル水素二次電池は、ニッケル-カドミウム電池よりも特性が優れ、有害なカドミウムを使用していないため、廃棄した場合でも深刻な公害を発生させるには至らないが、電極活物質に含まれるニッケルや水素吸蔵合金は貴重な資源であるため、これらの有価金属をリサイクルすることが極めて重要である。

【0004】 しかしながら、使用済みのニッケル水素二

次電池から有価金属を回収するとしても、電化製品の小型化に伴って電池もコンパクト化が進んでいるため、有価金属を高純度に回収することは容易ではない。また、自動車用のバッテリーに使用されるニッケル水素二次電池は、車の衝突等でも壊れにくい構造となっているため、容易には分解できない。このような現状から、使用済みのニッケル水素二次電池から、有価金属を簡単且つ高純度に回収する方法の開発が望まれている。

【0005】 一般的に電池はその安全性から容易には分解できないため、またコストを抑えるうえからも、使用済み電池から有価金属を回収する場合には、電池全体を破碎し、破碎物を物理的に分別することがプロセスの初工程となる。例えば、鉄とその他の物質は磁選により、プラスチック類は比重分離などにより分離するほか、篩分けなど種々の物理分離によって、容器や支持体の主成分である鉄やプラスチック類と電極活物質とが分離される。

【0006】 分離された電極活物質は正極及び負極の活物質の混合物となるが、正極材と負極材を物理的に完全分離することは困難である。このため、従来から、分離した電極活物質を塩酸や硝酸等の鉱酸に一旦溶解し、その溶解液からニッケルやコバルトなどの有価金属を化学的処理により回収する方法が取られている。

【0007】 例えば、電極活物質を塩酸で溶解した場合には、ニッケル、コバルト、希土類元素等の塩化物溶液が得られる。しかしながら、電池用のリサイクルを考えた場合、回収された有価金属は再び電池材料として利用できることが望ましく、そのためには腐食性を有する塩素が残留することは嫌われ、好ましくないとされている。

【0008】 一方、硫酸で溶解した場合には電極活物質は全量溶解されるため、溶解液は正極と負極の活物質の混合溶液となり、種々の元素が混合して溶解している。従って、ニッケルなどの有価金属を再び電池材料として利用するためには、溶解液から希土類元素やマンガンを選択的に除去して、高純度の有価金属を含む溶液を回収する必要がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 上記したように、使用済みニッケル水素二次電池から分離した電極活物質を硫酸で溶解し、その溶解液からニッケルなどの有価金属を高純度に回収するためには、溶解液中のマンガンや希土類元素を分離除去する必要がある。しかしながら、希土類元素は溶媒抽出やイオン交換により選択除去が可能であるが、マンガンの選択的除去は極めて困難である。

【0010】 例えば、マンガンをキレート樹脂に吸着させることも可能であるが、溶解液中のマンガン濃度は数g/lと高いため、半分程度の濃度には低下できるものの、完全に除去することは不可能である。また、オゾンや電気分解による酸化もマンガンの除去法として知られ

ているが、ニッケルやコバルトを共沈させることなく、マンガンのみを沈殿除去することは困難である。

【0011】本発明は、このような従来の事情に鑑み、使用済みのニッケル水素二次電池からニッケルやコバルト等の有価金属を回収する方法であって、分離した電極活物質を硫酸で溶解した溶解液からマンガンを簡単に除去し、高純度の有価金属を含む溶液を得る方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明が提供する使用済みニッケル水素二次電池からの有価金属回収方法は、使用済みニッケル水素二次電池から分離した電極活物質を硫酸で溶解し、得られた溶解液をpH3以下に保持し且つ銀-塩化銀電極に対して酸化還元電位を1000～1200mVの範囲に調整することにより、マンガンを沈殿除去して有価金属を含む溶液を得ることを特徴とする。

【0013】上記本発明による使用済みニッケル水素二次電池からの有価金属回収方法においては、前記溶解液の酸化還元電位を調整するため、酸化剤として3価のニッケル及び/又はコバルトの水酸化物を添加することを特徴とする。3価のニッケル及び/又はコバルトの水酸化物の添加量を、溶解液中のマンガンに対してニッケルとコバルトの合計量で1.2～1.4当量とすることが好ましい。

【0014】また、別法として、本発明が提供する使用済みニッケル水素二次電池からの第2の有価金属回収方法は、使用済みニッケル水素二次電池から分離した電極活物質を硫酸で溶解し、得られた溶解液を反応温度50～90℃、pH1～5.5に保持し、過硫酸アンモニウム又は過硫酸ナトリウムを溶解液中のマンガンに対して1～10当量添加することにより、マンガンを沈殿除去して有価金属を含む溶液を得ることを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】まず、本発明方法の実施に際しては、その前工程として、使用済みニッケル水素二次電池から電極活物質を分離回収する。電極活物質の分離回収法については、特に限定されるものではないが、本発明者らが既に提案した特願2000-377009に記載の方法が好ましい。

【0016】具体的には、まず使用済みニッケル水素二次電池を破碎して、その破碎物を水中で攪拌してスラリー状とする。この時セパレーター等のプラスチック類は浮遊しやすいため、これをを利用してプラスチック類を分離できる。次に、水中に分散させた破碎物を篩い分けし、正極及び負極の支持体、容器及びプラスチック類を篩上に分離し、電極活物質を篩下として回収する。

【0017】本発明においては、上記のごとく篩下として分離された電極活物質を硫酸で溶解し、電極活物質が全て溶解された溶解液を得る。この溶解液には、正極活

物質に含まれるニッケル、コバルト、亜鉛、並びに負極活物質に含まれるニッケル、コバルト、マンガン、希土類元素が溶解されている。

【0018】まず、本発明の第1の方法によれば、この溶解液をpH3以下、好ましくはpH1～2に保持しながら、酸化剤を添加して酸化還元電位(ORP)を銀-塩化銀電極で1000～1200mV、好ましくは1100～1200mVの範囲に調整する。この第1の方法により、溶解液からマンガンを選択的に沈殿させることができ、マンガン濃度が電池材料用の水酸化ニッケル製造始液に必要なスペック以下の溶液とすることが可能である。

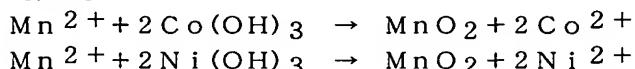
【0019】使用する酸化剤としては、オゾンのような強力なものはニッケルやコバルトをも酸化させてしまい、共沈が起こりやすいため好ましくない。従って、この第1の方法で用いる酸化剤は、3価のニッケルの水酸化物、3価のコバルトの水酸化物が特に好ましい。この3価のニッケルやコバルトの水酸化物は、予め別工程において、ニッケル溶液やコバルト溶液に次亜塩素酸ナトリウムや塩素ガス等の酸化剤を添加して製造する。得られた3価のニッケル及びコバルトの水酸化物は、溶解液に添加する前に水洗することが好ましく、これによりマンガン除去後の溶液への塩素の残留を抑制することができる。

【0020】上記第1の方法において、酸化剤として3価のニッケル及び/又はコバルトの水酸化物を用いる場合、その添加量は溶解液中のマンガンに対して合計で1当量以上とすることが好ましい。特に、水酸化物の添加量をマンガンに対してニッケルとコバルトの合計量で1.2当量以上とすることにより、マンガンを液濃度で0.001g/1以下までほぼ完全に除去することができる。

【0021】第1の方法により、3価のニッケル及び/又はコバルトの水酸化物がマンガンを酸化して除去する際の反応を下記の化学式に示す。この時、溶解液中に含まれる鉄イオンも3価になるため、次工程である希土類元素及び鉄の除去の際に溶解液にエアーを吹き込むなどの操作を省略することができ、後工程での希土類元素及び鉄の除去が容易となる。

【0022】

【化1】



【0023】次に、本発明の第2の方法においては、電極活物質が全て溶解された溶解液を、反応温度50～90℃、pH1～5.5に保持し、過硫酸アンモニウム又は過硫酸ナトリウムを酸化剤として添加する。過硫酸アンモニウム又は過硫酸ナトリウムの添加量は、溶解液中のマンガンに対して1～10当量とする。この第2の方法により、溶解液中のマンガンを沈殿除去することができる。

きる。

【0024】この第2の方法では、溶解液の反応温度が高いほど効率的にマンガンを沈殿除去できるが、90℃を越える高温ではコバルトの沈殿率も約30%程度にまで増加するため、70~90℃の反応温度が好ましい。また、溶解液のpHが高いほどマンガンの沈殿率は上昇するが、同時にニッケル及びコバルトの沈殿率も増えるため、pHは3~4程度とすることが好ましい。

【0025】特に、反応温度90℃、pH4付近の反応条件が最も好ましく、過硫酸アンモニウム又は過硫酸ナトリウムの添加量を溶解液中のマンガンの2当量としたとき、マンガンの沈殿率が100%となり、マンガン濃度が0.001g/l以下の溶液が得られる。

【0026】尚、本発明方法によりマンガンの沈殿を濾過して除去した後の溶液は、高純度のニッケルやコバルト等の有価金属を含み、後工程の化学的処理によりこれら有価金属を回収することができる。また、電極活物質の溶解液に含まれる希土類元素は、前もって又は本発明方法による処理後に、溶媒抽出やイオン交換により選択

試 料	水酸化物		pH	ORP (mV)	濾液濃度 (g/l)			
	水洗	当量			Ni	Co	Mn	Cl
1	無し	0.8	0.99	1038	110.0	13.9	1.51	0.22
2	無し	1.0	0.99	1048	111.3	14.8	0.77	0.30
3	無し	1.4	1.03	1196	108.3	14.9	<0.001	0.50
4	有り	0.9	0.96	1040	114.0	14.3	1.81	0.02
5	有り	1.0	0.98	1027	114.0	14.8	1.06	0.03
6	無し	1.2	1.97	1141	105.9	13.9	<0.001	0.50
7	有り	1.3	2.04	1094	105.0	13.7	<0.001	0.04
8	有り	1.6	1.25	1153	107.2	14.0	<0.001	0.05

【0030】表1から分るように、マンガンをほぼ完全に除去できる酸化剤（3価のニッケルとコバルトの水酸化物）の添加量は1.2当量以上であり、この条件を満たす試料3、6~8ではpH1~2でマンガンを濾液濃度で0.001g/l以下にすることができた。しかし、酸化剤の添加量を1.0当量又はそれ以下まで低下させた試料1、2、4及び5では、マンガンを完全には除去できなかった。また、酸化剤の添加量を1.6当量まで増やした試料8では、マンガンを完全に除去できるが、マンガン及び鉄を還元するために必要な量しか溶解しないため、残渣中のニッケル及びコバルトが増加し、残渣へのロスが増加した。

【0031】ORPに関しては、試料3、6~8から、1100~1200mVでマンガンが完全に沈殿することが分る。また、このORPの領域では鉄イオンも3価になっているため、後工程の希土類元素と鉄の除去に際して酸化が不要となる。

【0032】一方、マンガン除去後の濾液中の塩素濃度は、酸化剤として添加する水酸化物の洗浄により、洗浄しない場合と比べて混入する塩素を4分の1から10分

除去することが可能である。

【0027】

【実施例】実施例1

ニッケル水素二次電池から回収した電極活物質を硫酸で溶解し、その溶解液100mlに酸化剤として3価のニッケルとコバルトの水酸化物を添加して、反応温度60℃で2時間攪拌することによりマンガンを沈殿させた。尚、酸化剤として使用した3価のニッケルとコバルトの水酸化物の組成は、Niが28重量%、Coが18重量%、及び水分35重量%であった。

【0028】この時、酸化剤の添加量（水酸化物中のニッケルとコバルトの溶解液中のマンガンに対する合計添加量）、溶解液のpH、及び銀-塩化銀電極に対する酸化還元電位（OPR）を、それぞれ下記表1に示すように変化させた。生成したマンガンの沈殿を除去した後、得られた濾液中のNi、Co、Mn、Clの濃度を測定し、その結果を表1に併せて示した。

【0029】

【表1】

の1以下にできることが分る。尚、水酸化物を水洗しない場合には、濾液中に残る塩素濃度は1.2当量の水酸化物添加で0.5g/lとなった。また、水酸化物の過剰な添加は塩素濃度を上昇させる原因となる。

【0033】従って、塩素の混入を抑え、後工程の希土類元素の除去を考慮すると、酸化剤である水酸化物を水洗して使用し、酸化還元電位1100~1200mV以上及びpH1~2で行うのが最適条件であることが分る。

【0034】実施例2

電極活物質を硫酸で溶解した溶解液として、下記表2に示す3種類の溶解液を作製した。溶解液Aは希土類元素を除去した状態を想定したもので、ニッケル、コバルト、マンガンのみを含んでいる。また、溶解液Bと溶解液Cは、希土類元素として異なる濃度のランタンとネオジウムを含んでいる。

【0035】

【表2】

溶解液	始液濃度 (g/1)				
	Ni	Co	La	Nd	Mn
A	30.1	2.04	—	—	2.38
B	29.3	1.91	0.87	1.08	2.18
C	29.5	1.99	0.27	0.34	2.32

【0038】

【表4】

【0036】上記表2の各溶解液を使用して、下記表3に示すように、反応温度及びpHを調整しながら、酸化剤として過硫酸アンモニウムを添加してマンガンを沈殿させた。この時、過硫酸アンモニウムの添加量を溶解液中のマンガンに対して表3のごとく変化させたが、反応時間は全ての試料で1時間とした。また、下記表4には、マンガン除去後の濾液濃度とマンガンの沈殿率を示した。

【0037】

【表3】

試料	溶解液	反応温度 (°C)	酸化剤 (当量)	最終pH
9	B	50	1.0	5.01
10*	B	50	1.0	5.87
11	B	50	1.5	2.02
12	B	50	1.5	3.01
13	B	50	1.5	4.07
14	B	50	1.6	5.03
15	C	50	2.0	4.04
16	A	50	2.0	5.00
17*	A	50	2.0	6.81
18	C	50	10.0	4.06
19	A	70	2.0	3.93
20	A	90	2.0	3.87

(注) 表中の*を付した試料は比較例である。

試料	濾液濃度 (g/1)			沈殿率 (%)		
	Ni	Co	Mn	Ni	Co	Mn
9	22.0	1.48	1.46	7.46	6.49	18.4
10*	24.0	1.60	1.70	13.1	14.5	22.1
11	26.9	1.78	1.81	0.03	0.46	9.38
12	25.0	1.65	1.65	0.07	0.75	10.7
13	24.3	1.61	1.56	0.62	1.32	13.1
14	22.5	1.51	1.38	6.31	5.86	21.2
15	24.3	1.62	1.80	0.44	0.83	5.5
16	26.0	1.80	1.90	2.82	0.74	10.2
17*	3.3	<0.001	<0.001	87.0	100	100
18	24.0	1.58	1.64	1.42	2.17	13.3
19	24.1	1.61	1.80	0.81	1.14	5.96
20	27.0	1.30	<0.001	0.43	29.3	100

(注) 表中の*を付した試料は比較例である。

【0039】上記の結果から分るように、反応温度とpHはマンガンやニッケルの沈殿率に大きな影響を及ぼす

が、酸化剤である過硫酸アンモニウムの添加量は1～10当量の範囲内であれば良い。例えば、反応温度が50

℃の場合、pH 4 の試料 15 と 18 では過硫酸アンモニウムの添加量が多いほどマンガン沈殿率も大きいが、最大でも 13.3 % であり、また pH 5 の試料 9、14、16 の中では添加量 1.5 当量の試料 14 がマンガン沈殿率 21.2 % で最大となっている。

【0040】pH の変化に関しては、反応温度が 50 ℃ で、酸化剤である過硫酸アンモニウムの添加量が 1.5 当量である試料 11～14 を比較すると、pH が増えるに従ってマンガンの沈殿率も増加することが分る。しかし、pH が 5.5 を越えると、例えば pH 5.87 である試料 10 のようにニッケルの沈殿率も 10 % 以上となるため好ましくなく、pH 6.81 の試料 17 ではマンガンをほぼ 100 % 沈殿できるものの、ニッケルとコバルトも殆どが沈殿する。

【0041】一方、反応温度を上昇させるとマンガンの沈殿率が顕著に増加することが、試料 19 と 20 の比較から分る。特に、過硫酸アンモニウムの添加量が 2 当

量、pH 4 の試料 20 においては、マンガンの沈殿率は 100 % となり、この時ニッケルの沈殿率は約 0.4 % と極めて小さいが、コバルトは約 30 % が沈殿した。

【0042】以上の結果から、酸化剤として過硫酸アンモニウム又は過硫酸ナトリウムを用いる第 2 の方法では、過硫酸アンモニウム又は過硫酸ナトリウムの添加量を 1.5～2 当量とし、反応温度 90 ℃ 及び pH 4 程度であれば、ニッケルとマンガンを効率良く分離できることが分る。

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、ニッケル水素二次電池から分離した電極活性物質を硫酸で溶解した溶解液からマンガンを簡単に且つ効率良く除去して、腐食性を有する塩素を残留させることなく、ニッケルやコバルトなどの有価金属を高純度の溶液として回収することができ、資源として貴重なニッケルやコバルトなどの有価金属をリサイクルすることが可能となる。

フロントページの続き

(72) 発明者 工藤 敬司

愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱
山株式会社新居浜研究所内

F ターム(参考) 4G048 AA10 AB08 AC06 AE02
4K001 AA07 AA19 AA39 BA22 CA01
CA02 DB03 DB23 JA05
5H031 AA02 BB09 EE03 HH01 HH03
HH06 RR02